

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11140351 A**

(43) Date of publication of application: **25 . 05 . 99**

(51) Int. Cl

**C09D 5/22**  
**C09K 11/64**

(21) Application number: **09306131**

(22) Date of filing: **07 . 11 . 97**

(71) Applicant: **KOWA CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor:  
**IWASAKI KAZUO**  
**ATSUJI MIKITO**  
**YONEKURA NAOKI**  
**ITOU FUMICHIKA**  
**SUZUKI KENICHI**

**(54) WATER-BASED PHOSPHORESCENT COATING COMPOSITION AND METHOD FOR APPLYING SAME**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a water-based phosphorescent coating composition having high initial luminance performances and afterglow properties and also having chemical stability, light resistance, water resistance and high safety and to provide a process for applying the same.

**SOLUTION:** There is provided a water-based phosphorescent coating composition prepared by mixing a synthetic resin emulsion and/or a water-soluble resin with at least one adjuvant selected from the group

consisting of thickeners, dispersants, antifoams, film formation aids, antifreezes and preservatives and a phosphorescent pigment represented by the formula:  $\text{Sr(AlB)}_m\text{O}_n\text{:EuDy}$  (wherein m is 2, 3 or 4; and n is 4, 5, 6 or 7). This composition may be a two-component one comprising a liquid component consisting of a synthetic resin emulsion and/or a water-soluble resin and at least one adjuvant selected from the group consisting of thickeners, dispersants, antifoams, film formation aids, antifreezes and preservatives and a powdery phosphorescent pigment represented by the formula:  $\text{Sr(AlB)}_m\text{O}_n\text{:EuDy}$  (wherein m is 2, 3 or 4; and n is 4, 5, 6 or 7).

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-140351

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 5/22

C 0 9 D 5/22

C 0 9 K 11/64

C 0 9 K 11/64

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-306131

(22) 出願日 平成9年(1997)11月7日

(71) 出願人 591137086

恒和化学工業株式会社

大阪府豊中市豊南町南6丁目3番13号

(72) 発明者 岩崎 和郎

東京都大田区北糎谷1丁目9番13号 恒和  
化学工業株式会社技術研究所内

(72) 発明者 厚地 幹人

東京都大田区北糎谷1丁目9番13号 恒和  
化学工業株式会社技術研究所内

(72) 発明者 米倉 直希

東京都大田区北糎谷1丁目9番13号 恒和  
化学工業株式会社技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 庄子 幸男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水系蓄光塗料組成物およびその塗装方法

(57) 【要約】

【課題】 初期輝度性能、残光性能が高く、かつ化学的に安定し耐光性、耐水性もあり、かつ高い安全性の水系蓄光塗料組成物及びその塗装方法を提供する。

【解決手段】 合成樹脂エマルジョンおよび／または水溶性樹脂に、増粘剤、分散剤、消泡剤、成膜助剤、凍結安定剤、防腐剤からなる群より選ばれた1種または2種以上の補助剤と共に、 $Sr(A1B)_nO_m : EuDy$  (式中、 $m$ は2、3、4であり、 $n$ は4、5、6、7である) で表示される蓄光顔料を配合してなることを特徴とする水系蓄光塗料組成物。この塗料は、合成樹脂エマルジョンおよび／または水溶性樹脂、ならびに増粘剤、分散剤、消泡剤、成膜助剤、凍結安定剤、防腐剤、消泡剤からなる群より選ばれた1種または2種以上の補助剤から構成される液状成分と、 $Sr(A1B)_nO_m : EuDy$  (式中、 $m$ は2、3、4であり、 $n$ は4、5、6、7である) で表わされる粉末状蓄光顔料からなる2成分系の組成物としてもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成樹脂エマルジョンおよび／または水溶性樹脂に、増粘剤、分散剤、消泡剤、成膜助剤、凍結安定剤、防腐剤からなる群より選ばれた1種または2種以上の補助剤と共に、 $Sr(A1B)_nO_m : EuDy$ （式中、 $m$ は2、3、4であり、 $n$ は4、5、6、7である）で表示される蓄光顔料を配合してなることを特徴とする水系蓄光塗料組成物。

【請求項2】 さらに、蛍光顔料を配合してなる請求項1記載の水系蓄光塗料組成物。

【請求項3】 合成樹脂エマルジョンおよび／または水溶性樹脂、ならびに増粘剤、分散剤、消泡剤、成膜助剤、凍結安定剤、防腐剤、消泡剤からなる群より選ばれた1種または2種以上の補助剤から構成される液状成分と、 $Sr(A1B)_nO_m : EuDy$ （式中、 $m$ は2、3、4であり、 $n$ は4、5、6、7である）で表わされる粉末状蓄光顔料からなる2成分系の水系蓄光塗料組成物。

【請求項4】 上記粉末状蓄光顔料に、さらに蛍光顔料を配合してなる請求項3記載の2成分系の水系蓄光塗料組成物。

【請求項5】 塗装面に予め白色下地を施し、その白色下地上に、前記請求項1ないし4のいずれか1項記載の水系蓄光塗料組成物を塗布することを特徴とする水系蓄光塗料組成物の塗装方法。

【請求項6】 塗装面に予め蛍光下地を施し、その蛍光下地上に、前記請求項1ないし4のいずれか1項記載の水系蓄光塗料組成物を塗布することを特徴とする水系蓄光塗料組成物の塗装方法。

【請求項7】 塗装面に予め白色下地を施し、その上に蛍光下地を重ね塗りした後、前記蛍光下地上に前記請求項1ないし4のいずれか1項記載の水系蓄光塗料組成物を塗布することを特徴とする水系蓄光塗料組成物の塗装方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い輝度を長時間に渡り保持しかつ水系でありながら、耐水性、耐候性、耐久性を有する水系蓄光塗料組成物およびその塗装方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、発光性塗料としては、透明性塗料に発光性物質を含有させたものが知られている。この発光性塗料は、各種製品、施設にそのまま使用されて発光性が付与され、それぞれの目的がそれなりに達成されていた。この発光性物質は、蓄光顔料あるいは蛍光顔料とよばれ、古くからラジウム（Ra）、プロメチウム（Pm）、ストロンチウム90（Sr）およびトリウム（Th）を用いた自発光性の塗料組成物が知られている。これらは人体に有害な放射線を出すから、ガラスカバー等

で被覆された時計やコンパスなどの文字盤用として用途が極めて限定されている。

【0003】更に、発光性物質として、 $CaS:Bi$ 、 $CaSr:Bi$ 、 $ZnS:Cu$ 、 $ZnCdS:Cu$ 等の硫化物が知られている。これら硫化物系の蓄光顔料は、化学的安定性に欠けるから、耐水性、耐候性、耐久性を保持させるため有機溶剤系蓄光塗料組成物で設計し、肉眼で確認出来る残光時間も1ないし3時間と短く、上記放射性の発光性物質と同様に実用面での用途が限定されていた。

【0004】最近になって、化学的に安定しており、肉眼で確認出来る残光時間を長くした蓄光顔料（蓄光性蛍光体）が提案された（特許第2543825号公報参照）。この蓄光顔料は、 $MA1_2O_4$ で表示される化合物で、 $M$ はカルシウム、ストロンチウム、バリウムの1以上の元素であり、この化合物に賦活剤として、ユーロピウムを添加し、更に共賦活剤として、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イットルビウム、ルテチウムの中の1以上の元素を添加してなるものである。この蓄光顔料は水溶性であるため、耐水性、耐候性、耐久性を保持させる必要性から有機溶剤系蓄光塗料組成物で設計する必要がある。上記公報によれば、この蓄光顔料の化学的安定性は、酸化物系であることから高く、耐候性もあり、その残光時間も硫化物系の蓄光顔料に比べてはるかに長時間、かつ高輝度の残光特性を有するとの記載がなされている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記従来の硫化物系の蓄光顔料を使用した蓄光塗料組成物は、肉眼で確認出来る残光時間が1ないし3時間と短いこととさることながら、耐水性、耐候性、耐久性を保持するため、有機溶剤系塗料として設計されているので、高い安全性を要求される公共的施設での使用、例えば、避難・誘導用の安全標識等に適さない。また、蓄光顔料自体が有する初期輝度性能、残光性能が上記 $MA1_2O_4$ で改善されたものとなっても、この蓄光顔料は水溶性であるため、有機溶剤系蓄光塗料組成物とせざるを得ず、高い安全性を要求される公共的施設での使用には、上述と同様に適さない。

【0006】そこで、本発明の目的は、初期輝度性能、残光性能が高く、かつ化学的に安定し耐候性、耐水性もある蓄光顔料を含有し、かつ安全性の高い水系蓄光塗料組成物およびその塗装方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究した結果、合成樹脂エマルジョンおよび／または水溶性樹脂、ならびに水に増粘剤、分散剤、pH調整剤、消泡剤、成膜助剤、凍結安定剤、防腐剤、消泡剤からなる群より選ばれた1種または2種以

上の成分との混合物からなる液体成分と、 $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_m \cdot \text{EuDy}_n$  (式中、 $m$ は2、3、4であり、 $n$ は4、5、6、7である)で表示される粉末状蓄光顔料を混合することにより、初期輝度性能、残光性能が高く、かつ化学的に安定し、耐候性、耐水性もあるという知見を得、この知見に基づいて本発明を完成させた。

【0008】すなわち、本発明によれば、合成樹脂エマルジョンおよび/または水溶性樹脂に、増粘剤、分散剤、消泡剤、成膜助剤、凍結安定剤、防腐剤からなる群より選ばれた1種または2種以上の補助剤と共に、 $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_m \cdot \text{EuDy}_n$  (式中、 $m$ は2、3、4であり、 $n$ は4、5、6、7である)で表示される蓄光顔料を配合してなることを特徴とする水系蓄光塗料組成物が提供される。

【0009】また、本発明によれば、上記組成物に、さらに蛍光顔料を配合してなる上記水系蓄光塗料組成物が提供される。

【0010】また、本発明によれば、合成樹脂エマルジョンおよび/または水溶性樹脂、ならびに増粘剤、分散剤、消泡剤、成膜助剤、凍結安定剤、防腐剤、消泡剤からなる群より選ばれた1種または2種以上の補助剤から構成される液状成分と、 $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_m \cdot \text{EuDy}_n$  (式中、 $m$ は2、3、4であり、 $n$ は4、5、6、7である)で表わされる粉末状蓄光顔料からなる2成分系の水系蓄光塗料組成物が提供される。

【0011】また、本発明によれば、上記粉末状蓄光顔料に、さらに蛍光顔料を配合してなる上記2成分系の水系蓄光塗料組成物が提供される。

【0012】また、本発明によれば、塗装面に予め白色下地を施し、その白色下地上に、前記水系蓄光塗料組成物を塗布することを特徴とする水系蓄光塗料組成物の塗装方法が提供される。

【0013】また、本発明によれば、塗装面に予め蛍光下地を施し、その蛍光下地上に、前記水系蓄光塗料組成物を塗布することを特徴とする水系蓄光塗料組成物の塗装方法が提供される。

【0014】また、本発明によれば、塗装面に予め白色下地を施し、その上に蛍光下地を重ね塗りした後、前記蛍光下地上に前記水系蓄光塗料組成物を塗布することを特徴とする水系蓄光塗料組成物の塗装方法が提供される。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、各請求項に記載された発明について説明する。

<請求項1、2記載の発明>この発明は、本願発明の水系蓄光塗料組成物の基本構成として、合成樹脂エマルジョンおよび/または水溶性樹脂に、増粘剤、分散剤、消泡剤、成膜助剤、凍結安定剤、防腐剤からなる補助剤と共に蓄光顔料を配合してなることを、規定するものである。また、上記水系蓄光塗料組成物に更に蛍光顔料を配

合すると、上記特性に加えて、さらに蛍光色を有したものが得られる。

【0016】前記合成樹脂エマルジョンおよび/または水溶性樹脂は、通常外部用水系塗料の主原料として用いられてるガラス転移点が $-20$ ないし $80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0$ ないし $40^\circ\text{C}$ であり、例示すれば、酢酸ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-酢酸ビニル-ブタジエン共重合樹脂、アクリル酸エステル樹脂、スチレン-アクリル酸エステル共重合樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリルウレタン樹脂、シリコン樹脂、アクリルシリコン樹脂、フッ素樹脂等である。そして、水系蓄光塗料組成物中における合成樹脂エマルジョンおよび/または水溶性樹脂の配合割合は、 $5$ ないし $80$ 重量%の範囲であり、好ましくは $20$ ないし $60$ 重量%の範囲である。

【0017】 $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_m \cdot \text{EuDy}_n$ の化学式で表示される蓄光顔料の組成物の構成は、 $\text{SrCO}_3$  (炭酸ストロンチウム)が $30$ ないし $70$ 重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (酸化アルミ)が $20$ ないし $65$ 重量%、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  (硼酸)が $3$ ないし $12$ 重量%、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (酸化ユーロピウム)が $0.4$ ないし $1.0$ 重量%および $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (酸化ジスプロシウム)が $0.4$ ないし $1.0$ 重量%である。これらの構成成分は、なるべく純度の高いものが望ましく、ここでは試薬1級品以上、好ましくは試薬特級品を使用するのが良い。そして、これら炭酸ストロンチウム、酸化アルミ、硼酸、酸化ユーロピウムおよび酸化ジスプロシウムの配合比率は、上記の範囲内であることが好ましく、これらの数値が上記の範囲外のものであつては、長時間の残光時間を有し、初期輝度も高い $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_m \cdot \text{EuDy}_n$ の化学式で表示される蓄光顔料を得ることが出来ない場合がある。

【0018】この $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_m \cdot \text{EuDy}_n$ の化学式で表示される蓄光顔料は、 $m$ は2、3、4であり、 $n$ は4、5、6、7である。そして、これら $m$ 、 $n$ の組み合わせは種々あり、それぞれ発光色、残光時間、初期輝度、その他の物性が異なるものが得られるが、それらはすべて本発明の範囲に包含されるものであることはいふまでもない。そして、水系蓄光塗料組成物中における上記蓄光顔料の配合割合は、 $5$ ないし $70$ 重量%の範囲であり、好ましくは $15$ ないし $55$ 重量%の範囲である。

【0019】この $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_m \cdot \text{EuDy}_n$ で表示される蓄光顔料は、以下のようにして製造される。すなわち、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ および $\text{Dy}_2\text{O}_3$ を必須成分とする微粉末組成物は、該微粉末組成物に対して $2$ ないし $6$ 重量%のアセトンの存在下に、炭素(C)および/または水素(H)の存在下で $1000$ ないし $1500^\circ\text{C}$ で $1$ ないし $5$ 時間焼結させることで製造される。

【0020】この方法においては、望ましくは、まず、

硼酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) を念入りに微粉末にする。炭酸ストロンチウム ( $\text{SrCO}_3$ ) は篩にかけて選別し同じく微粉末にする。そのあと、各薬品を上記配合比率で混ぜ合わせ容器に入れ、更に組成物に対して2ないし6重量%のアセトンの存在下に混合して、その容器内で攪拌機にて充分攪拌する。充分攪拌すると、容器の壁面に各薬品の混合物が付着するから容器から取り出し、再び微粉末状にして容器に入れ、更に攪拌機にて充分攪拌する。この操作を数回繰り返す。

【0021】そして、充分攪拌し終わった各薬品の混合物をルツボ等の容器に入れ蓋をし、このルツボが入る大きさのルツボに、混合物の入ったルツボを入れ炭素にて覆い更に蓋をする。この状態で炉の中に入れて、1000ないし1500℃、好ましくは1200ないし1300℃で、1ないし5時間、好ましくは約3時間程度焼結させる。この際、炭素および水素の共存下で焼結させても、また、水素単独の存在下で焼結させても良い。焼結が終了したら自然冷却し、 $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_7$  : EuDy で表示される蓄光顔料となった焼結物をルツボから取り出すことで、製造が終了する。

【0022】また、本発明の蓄光顔料の更に好ましい製造方法は、上記により一旦製造された  $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_7$  : EuDy で表示される蓄光顔料を、再び炭素 (C) 及び/または水素 (H) の存在下で1000ないし1500℃で1ないし5時間焼結させるものである。このように再焼結させると、その原理は不明であるが、初期輝度及び残光時間がいずれも20ないし30%ほど上昇し、更に残光時間が終わりに近づき輝度が低下しても、その発光が黒ずむことがなくなる。

【0023】また、上記  $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_7$  : EuDy の蓄光顔料の内、 $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_7$  : EuDy で表示される蓄光顔料は、 $\text{SrCO}_3$  が50ないし70重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が20ないし45重量%、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  が3ないし5重量%、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  が0.6ないし0.9重量%および  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  が0.6ないし1.0重量%からなる組成物を、炭素 (C) および/または水素 (H) の存在下で1000ないし1500℃で1ないし5時間焼結させることで、得られる。この蓄光顔料は、その残光時間が後述する  $\text{Sr}(\text{AlB})_4\text{O}_7$  : EuDy で表示される蓄光顔料より短いが、初期輝度が高く、グリーンに発光するものである。

【0024】また、 $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_7$  : EuDy で表示される蓄光顔料の場合は、 $\text{SrCO}_3$  が40ないし70重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が20ないし50重量%、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  が4ないし7重量%、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  が0.5ないし0.9重量%および  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  が0.5ないし0.9重量%からなる組成物を、炭素 (C) および/または水素 (H) の存在下で1000ないし1500℃で1ないし5時間焼結させることで、得られる。この蓄光顔料は、後述するブルーに発光する蓄光顔料  $\text{Sr}(\text{AlB})_4\text{O}_7$  : EuDy

, : EuDy および上述のグリーンに発光する蓄光顔料  $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_7$  : EuDy の特性の良い所を、合わせ持つものとなっている。すなわち、この蓄光顔料は、残光時間が長かつ初期輝度が高いものであり、しかも輝度が低下しても黒ずみが出ない。

【0025】また、 $\text{Sr}(\text{AlB})_4\text{O}_7$  : EuDy の化学式で表示される蓄光顔料の場合は、 $\text{SrCO}_3$  が30ないし50重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が40ないし65重量%、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  が8ないし12重量%、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  が0.4ないし1重量%および  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  が0.4ないし0.7重量%からなる組成物を、炭素 (C) および/または水素 (H) の存在下で1000ないし1500℃で1ないし5時間焼結させることで、得られる。この蓄光顔料は、その残光時間が上述する  $\text{Sr}(\text{AlB})_2\text{O}_7$  : EuDy で表示される蓄光顔料より長い、初期輝度が低く、ブルーに発光するものである。

【0026】前記補助剤のうち増粘剤は、例示すれば、セルロース系でメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシ・エチルセルロース等であり、その他の有機系では、キサントガム系、グアーガム系、ポリアクリル酸ソーダ系、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合系、ポリビニルアルコール系、ポリエチレンオキサイド系、ウレタン変性ポリエーテル系等であり、無機系は、超微粒子シリカ系、マグネシウムアルミニウムシリケート系等である。そして、水系蓄光塗料組成物における増粘剤の配合割合は、0ないし1.0重量%の範囲であり、好ましくは0ないし0.5重量%の範囲、つまり、増粘剤は、配合しなくても水系蓄光塗料組成物として機能する場合があることを意味する。

【0027】前記補助剤のうち分散剤は、例示すれば、アニオン系でポリアクリル酸塩、スチレン-マレイン酸共重合物塩、ナフタレン・スルホン酸塩ホルマリン縮合物、長鎖アルキル有機スルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、ポリリン酸塩、ポリ珪酸塩等であり、カチオン系は、長鎖アルキルアミン塩であり、ノニオン系は、ポリエチレングリコール誘導体、ソルビタン脂肪酸エステル等である。そして、水系蓄光塗料組成物における分散剤の配合割合は、0ないし2.0重量%の範囲であり、好ましくは0.2ないし1.0重量%の範囲、つまり、分散剤は、配合しなくても水系蓄光塗料組成物として機能する場合があることを意味する。

【0028】前記補助剤のうち消泡剤は、例示すれば、鉱物油系のもの、シリコン系のもの等である。そして、水系蓄光塗料組成物における消泡剤の配合割合は、0.1ないし0.5重量%の範囲であり、好ましくは0.2ないし0.3重量%の範囲である。

【0029】前記補助剤のうち成膜剤は、例示すれば、ブチルセロソルブ、酢酸ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、酢酸ブチルカルビトール、ベンジルアル

コール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート等である。そして、水系蓄光塗料組成物における成膜助剤の配合割合は、0ないし10.0重量%の範囲であり、好ましくは0ないし5.0重量%の範囲であり、成膜助剤を配合しなくても、水系蓄光塗料組成物として機能する場合がある。

【0030】前記補助剤のうち凍結安定剤は、例示すれば、エチレングリコール、プロピレングリコール、メタノール、エタノール、イソプロパノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等である。そして、水系蓄光塗料組成物中における凍結安定剤の配合割合は、0ないし5.0重量%の範囲であり、好ましくは0ないし2.0重量%の範囲、つまり、凍結安定剤を配合しなくても、水系蓄光塗料組成物として機能する場合があることを意味する。

【0031】前記補助剤のうち防腐剤は、例示すれば、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン系、2-ヒドロキシメチルアミノエタノール系、N, N', N''-トリスヒドロキシエチルヘキサヒドロ-5-トリアジン系、2-ブromo-2-ニトロ-1,3-プロパンジオール系等である。そして、水系蓄光塗料組成物中における防腐剤の配合割合は、0.1ないし5.0重量%の範囲であり、好ましくは0.1ないし0.5重量%の範囲である。なお、防腐剤以外に必要に応じて配合される防霉剤、防藻剤の水系蓄光塗料組成物中における配合割合は2.0重量%以下の範囲であり、配合されなくてもよい。

【0032】その他必要に応じて、前記補助剤としてpH調整剤を添加することができる。このpH調整剤の例としては、アンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。pH調整剤の水系蓄光塗料組成物中における配合割合は、0ないし0.1重量%の範囲であり、好ましくは0.01ないし0.05重量%の範囲である。

【0033】前記蛍光顔料は、グリーン系のローダミン系合成樹脂固溶体である。そして、水系蓄光塗料組成物中における蛍光顔料の配合割合は、0.01ないし5.0重量%の範囲であり、好ましくは0.01ないし2.0重量%の範囲であり、より好ましくは0.05ないし0.5重量%の範囲である。

【0034】次に、本発明の水系蓄光塗料組成物の製造方法を述べる。まず、可変変速型攪拌機付容器に得ようとする水系蓄光塗料組成物の5ないし30重量%の水を投入し、低速攪拌状態にして、増粘剤、分散剤、pH調整剤を上記配合比にて投入する。増粘後、消泡剤を上記配合比にて添加して高速攪拌し、次いで前記Sr(A1B)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:EuDyで表示される蓄光顔料を上記配合比にて投入し、高速攪拌にて分散し、塗料ミルベースを得る。次に、中速攪拌状態にして、塗料ミルベースに合成樹脂エマルジョンおよび/又は水溶性樹脂、成膜助

剤、凍結安定剤、防腐剤、消泡剤を上記配合比にて投入し、所定時間攪拌して、本発明の水系蓄光塗料組成物を得る。更に、上記塗料ミルベースを得る過程で、上記蓄光顔料と共に蛍光顔料を添加すれば、蛍光色のある水系蓄光塗料組成物を得ることが出来る。

【0035】なお、上記により得られた全ての水系蓄光塗料組成物は、これが有する特性を害さない範囲、他の充填剤、安定剤等の自体公知の添加剤を配合することができる。

- 10 【0036】<請求項3、4記載の発明>この発明は、本願発明の水系蓄光塗料組成物の基本構成として、液状樹脂成分と、粉末状蓄光顔料成分からなる2成分系とした点に重要な特徴がある。つまり、この組成物は、合成樹脂エマルジョンおよび/または水溶性樹脂、ならびに増粘剤、分散剤、消泡剤、成膜助剤、凍結安定剤、防腐剤、消泡剤からなる群より選ばれた1種または2種以上の補助剤から構成される液状成分を1剤とし、Sr(A1B)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:EuDy(式中、mは2、3、4であり、nは4、5、6、7である)で表わされる粉末状蓄光顔料を2剤とする2成分系の水系蓄光塗料組成物であって、蓄光顔料成分に更に蛍光顔料を配合すると、蛍光色を有したものが得られる。

- 20 【0037】この2成分系水系蓄光塗料組成物は、樹脂成分と補助剤から成る液状成分と、蓄光顔料ならびに必要に応じて更に蛍光顔料を加えた粉末成分を使用時に混ぜ合わせることによって上記特性に優れた蓄光塗膜を形成する。この発明は、水系蓄光塗料組成物を前述したように液状成分から成る1剤と、粉末成分から成る2剤とに分け、使用時にこれらを混ぜること以外、請求項1、2記載の発明と同様なのでその説明を省略する。なお、蓄光塗料に蛍光顔料を配合したものは、太陽光、照明灯下など明るい状態においては、主として蛍光特性により、所定色の識別機能を発揮し、夜間、消灯下など暗い状態においては、主として蓄光特性により識別機能を発揮する。

- 30 【0038】なお、上記により得られた全ての水系蓄光塗料組成物は、これが有する特性を害さない範囲で、他の充填剤、安定剤等の自体公知の添加剤が加えられても良いことは前記と同様である。

- 40 【0039】<請求項5記載の発明>この発明は、塗装面に白色下地を施し、その白色下地上に前記請求項1ないし4記載の水系蓄光塗料組成物を塗布することにより、初期輝度性能、残光性能を高くすることが出来る塗装方法を規定するものである。前記白色下地は、目的とする塗装面に合わせた下地調整をし、その上に下地用の白色塗料を塗る。この白色塗料の基材樹脂は、例示すれば、酢酸ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-酢酸ビニル-ヴェオヴァ共重合樹脂、アクリル酸エステル樹脂、スチレン-アクリル酸エステル共重合樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリルウ

レタン樹脂、シリコン樹脂、アクリルシリコン樹脂、フッ素樹脂塗料等である。

【0040】＜請求項6記載の発明＞この発明は、塗装面に予め蛍光下地を施し、その蛍光下地上に、前記請求項1ないし4のいずれか1項記載の水系蓄光塗料組成物を塗布することにより、残光特性を保持すること、および識別色の多様化ができる塗装方法を規定するものである。蛍光下地とは、前記請求項5において例示したような樹脂に蛍光顔料を混合したものである。蛍光顔料としては、無機蛍光体、有機蛍光体があり、例えば、グリーン系のローダミン系合成樹脂固溶体などが用いられる。

【0041】＜請求項7記載の発明＞この発明は、請求項5および6に規定した発明を更に多様化したものと位置付けられるものであり、まず、塗装面に予め白色下地を施してから、その上に蛍光下地を重ね塗りした後、次いで前記蛍光下地上に前記請求項1ないし4のいずれか1項記載の水系蓄光塗料組成物を塗布することを特徴とするものである。この発明によれば、白色下地と蛍光下地との組み合わせによって残光性能を高めることができるし、更に、蓄光塗料との組み合わせによって極めて多様なバリエーションが現出されることになる。白色下地および蛍光下地は、それぞれ前述したものを適宜採択すれば良い。

【0042】なお、これらの塗装方法に際しては、必要に応じて予め自体公知の任意の表面保護処理を行ってもよい。

【0043】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を説明するが、本発明は、発明の要旨を逸脱しない限りにおいてこれに限定されるものではない。

＜実施例1＞ $\text{SrCO}_3$ を390g、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を500g、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ を100g、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ を4.7g、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ を5.3gからなる微粉末組成物に、該微粉末組成物に対して50gのアセトンを添加して充分混合し、この混合物をルツボに入れ蓋をし、更にこのルツボが入る大きさのルツボに、混合物の入ったルツボを入れ炭素にて覆い蓋をする。この状態で炉の中に入れて、 $1250 \pm 20^\circ\text{C}$ の範囲の温度で約3時間焼結させた後、自然冷却し、ブルーに発光する蓄光顔料 $\text{Sr}(\text{AlB})_4\text{O}_7:\text{EuDy}$ を得た。

【0044】そして、直径60mmの攪拌羽根を有する可変変速型攪拌機を取り付けた2リットルの容器に296gの水を投入し、200rpmの低速攪拌状態にして、ヒドロキシプロピルメチルセルローズ系増粘剤4.0g、ポリアクリル酸塩アニオン分散剤16.0g、ポリエチレングリコール誘導体系ノニオン分散剤2.0g、pH調整剤としてアンモニア水2.0gを投入した。増粘後、シリコン系消泡剤1.0gを添加して1200rpmの高速攪拌し、次いで前記 $\text{Sr}(\text{AlB})_4\text{O}_7:\text{EuDy}$ を得た。

\*  $\text{O}_7:\text{EuDy}$ で表わされるブルー系蓄光顔料500.

0gを投入し、40分間高速攪拌にて分散し、塗料ミルベースを得た。

【0045】次に、600rpmの中速攪拌状態にして、上記塗料ミルベースにガラス転移点 $20^\circ\text{C}$ の塗装用アクリル酸エステル樹脂系エマルジョン1100g、成膜助剤である2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレート50.0g、凍結安定剤であるエチレングリコール20.0g、N,N',N''-トリスヒドロキシエチルヘキサヒドロ-s-トリアジン系防腐剤1.0gおよびシリコン系消泡剤2.0gを投入し、15分間攪拌後、本発明のブルーに発光する水系蓄光塗料組成物を得た。

【0046】このブルーの水系蓄光塗料組成物をスレート板上にスプレーガンにて所要量 $200\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{回}$ で2回塗りし、常温乾燥した。この塗装面に15wの蛍光灯を20cmの距離から垂直照射を15分間行い、蛍光灯を消灯後直ちに輝度計（ミノルタ10、レンズ視度1度）を用いて、その輝度を所定時間毎に測定した。結果を表1に示した。

【0047】＜実施例2＞上記塗装体を水槽に24時間浸漬した後、実施例1と同様の条件で所定時間毎の輝度を測定した。結果を表1に示した。

【0048】＜実施例3＞スレート板上に酢酸ビニル樹脂を基材樹脂とする白色塗料をスプレーコーティングにより白色下地を施し、その上に実施例1と同様に塗装面を得ると共に同様の条件でその輝度を所定時間毎に測定した。結果を表1に示した。

【0049】＜実施例4＞また、塗料ミルベースを得る過程でブルー系蓄光顔料500.0gと共にグリーン系蛍光顔料5.0gを投入して、本発明のグリーン蛍光色でブルーに発光する水系蓄光塗料組成物を得た。このグリーン蛍光色の水系蓄光塗料組成物を用いて実施例1と同様な塗装面を得ると共に、同様の条件でその輝度を所定時間毎に測定した。結果を表1に示した。

【0050】＜実施例5＞スレート板上に、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂を基材樹脂とし、グリーン系のローダミン系合成樹脂固溶体2重量%を配合した蛍光塗料をスプレーコーティングにより蛍光下地を施し、乾燥させた後、実施例1と同様に蓄光塗料を塗布し、同様の条件でその輝度を所定時間ごとに測定した。結果を表1に示した。

【0051】＜実施例6＞スレート板上に、実施例3と同じ白色下地を施し乾燥させ、前記白色下地上に実施例5と同じ蛍光下地を施し乾燥させた後、その上から実施例1と同様に蓄光塗料を塗布し、同様の条件でその輝度を所定時間ごとに測定した。結果を表1に示した。

【0052】

【表1】

残光時間 (min)	輝度 ( m c d / m <sup>2</sup> )					
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
2	603	588	754	566	640	716
4	360	353	453	340	385	430
10	156	151	195	122	166	185
20	76	72	93	70	79	88
30	48	48	62	47	53	58
60	22	21	27	20	23	22
120	8	8	11	7	9	10
180	6	5	8	5	7	8

【0053】＜実施例7＞実施例1の塗料ミルベースを得る過程でブルー系蓄光顔料を投入する前の状態の液と、ガラス転移点20℃の塗装用アクリル酸エステル樹脂系エマルジョン1100g、成膜助剤である2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート50.0g、凍結安定剤であるエチレングリコール20.0g、N, N', N"-トリスヒドロキシエチルヘキサヒドロ-s-トリアジン系防腐剤1.0g及びシリコン系消泡剤2.0gを投入したものを1剤とし、上記ブルー系蓄光顔料500.0gを2剤として、2成分系水系蓄光塗料組成物を得た。これを、塗装する直前に1剤と2剤を混ぜて、実施例1と同様にスレート板上に塗装面を得ると共にその輝度を所定時間毎に測定した。結果を表2に示した。

【0054】＜実施例8＞上記塗装体を水槽に24時間浸漬した後所定時間毎の輝度を測定した。結果を表2に示した。

【0055】＜実施例9＞スレート板上に酢酸ビニル樹脂塗料にて白色下地を施し、その上に実施例5と同様に\*

\*塗装面を得ると共にその輝度を所定時間毎に測定した。

【0056】＜実施例10＞また、実施例5の2剤として、ブルー系蓄光顔料500.0gと共にグリーン系蛍光顔料5.0gを投入して、グリーン蛍光色でブルーに発光する水系蓄光塗料組成物を得た。こうして得られた塗装面の輝度を所定時間毎に測定した。以上の測定結果を表2に示す。

【0057】＜実施例11＞実施例5と同様の方法で、蛍光下地を施した上に、実施例7で得られた2成分系蓄光塗料を塗布した。塗装面の輝度を同様の条件で所定時間毎に測定した。結果を表2に示した。

【0058】＜実施例12＞実施例6と同様の方法で、白色下地と蛍光下地を重ね塗りし、その上から実施例7で得られた2成分系蓄光塗料を塗布した。塗装面の輝度を同様の条件で所定時間毎に測定した。結果を表2に示した。

【0059】

【表2】

残光時間 (min)	輝度 ( m c d / m <sup>2</sup> )					
	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
2	598	583	748	561	635	710
4	364	355	456	342	388	433
10	160	156	200	150	171	191
20	76	74	95	71	81	90
30	47	46	59	44	50	56
60	20	19	25	19	21	23
120	9	8	11	7	9	10
180	5	5	7	4	6	7

【0060】実施例は、いずれもブルーに発光する蓄光顔料Sr(A1B)<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:EuDyを含有する水系蓄光塗料組成物およびその塗装方法についてのみ説明したが、グリーンブルーに発光する蓄光顔料Sr(A1B)<sub>3</sub>O<sub>6</sub>:EuDyまたはグリーンに発光する蓄光顔料Sr(A1B)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:EuDyを含有する水系蓄光塗料組成物およびその塗装方法についても、同じ傾向であることが確認された。また、これら3種類の蓄光顔料を再焼結させ、初期輝度性能、残光性能共に高くしたものは、その分水系蓄光塗料組成物の初期輝度性能、残光性\*

\* 能共に増加することも確認されている。

【0061】

【発明の効果】本発明の水系蓄光塗料組成物は、初期輝度性能、残光性能共に優れており、しかも、有機溶剤を含まず低臭気性であるから、人や環境に優しく、病院、ホテル、百貨店、養護施設、地下道、地下街等の公共的施設における避難・誘導用の安全標識に最適である。また、樹脂製品、金属製品、木製品、コンクリート製品、反射板、誘導灯などの屋外の交通標識にも適用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 文慎

東京都大田区北糀谷1丁目9番13号 恒和  
化学工業株式会社技術研究所内 ※

※(72)発明者 鈴木 賢一

埼玉県吉川市栄町1431番地 株式会社スズセイ内